

番号 () 氏名 ()

[1] 次の文を読んで、以下の問1に答えよ。

Hückel (ヒュッケル) が 1931 年に提唱した一組の近似 (ヒュッケル近似) を使うことによって、炭素原子の鎖に沿って単結合と二重結合が交互につながっている共役分子の π 分子オービタルのエネルギーや分子オービタル関数(MO)を計算することができる。これをヒュッケル分子軌道法(HMO法)という。

また、ヘテロ原子を含む場合も同じように計算できるが、クーロン積分 α および共鳴積分 β のパラメータとして、それぞれのヘテロ原子に適したパラメータを用いる。ストライトウィーザーがまとめたパラメータを表1に示す。

表1. ヘテロ原子のパラメータ

原子X	α_x	結合XY	b_{xy}
$\dot{\text{N}}$	0.5	CN	1.0
$\ddot{\text{N}}$	1.5	C-N	0.8
$\dot{\text{O}}$	1.0	C=O	1.0
$\ddot{\text{O}}$	2.0	C-O	0.8
F	3.0	N-O	0.7
Cl	2.0	C-F	0.7
Br	1.5	C-Cl	0.4
		C-Br	0.3

問1 図1にアクリルアルデヒド (アクロレイン) の分子構造式と各原子の番号を示す。

(1) アクリルアルデヒドの永年行列式を書け (解く必要はない)。

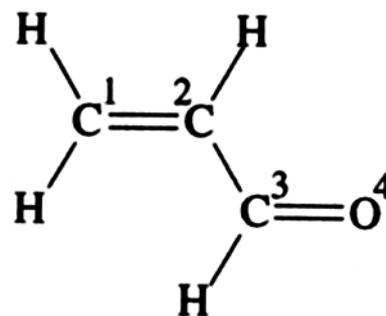


図1. アクリルアルデヒド

(2) アクリルアルデヒドの共鳴構造式を書け。

(3) アクリルアルデヒドの π オービタル関数 $\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4$ および各エネルギーを式(2)に示す.

$$\begin{aligned}
 \phi_4 &= 0.429\chi_1 - 0.657\chi_2 + 0.577\chi_3 - 0.228\chi_4, & E &= \alpha - 1.532\beta \\
 \phi_3 &= 0.657\chi_1 - 0.228\chi_2 - 0.577\chi_3 + 0.429\chi_4, & E &= \alpha - 0.347\beta \\
 \phi_2 &= 0.577\chi_1 + 0.577\chi_2 + 0.000\chi_3 - 0.577\chi_4, & E &= \alpha + 1.000\beta \\
 \phi_1 &= 0.228\chi_1 + 0.429\chi_2 + 0.577\chi_3 + 0.657\chi_4, & E &= \alpha + 1.879\beta
 \end{aligned}
 \tag{2}$$

各原子の π 電子密度と各結合の結合次数を計算して、図2の分子構造式に記入せよ. ホルムアルデヒドとアクリルアルデヒドの π 電子密度を比べると、酸素原子の π 電子密度はどちらの分子の方が大きいのか、またそれはなぜか、アクリルアルデヒドの共鳴構造式に基づいて説明せよ. また、結合次数からどのようなことが言えるか.

$$\left[\text{電子密度 } q_a = \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{a\mu}^2 \right] \quad \left[\text{結合次数 } p_{ab} = \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{a\mu} c_{b\mu} \right]$$

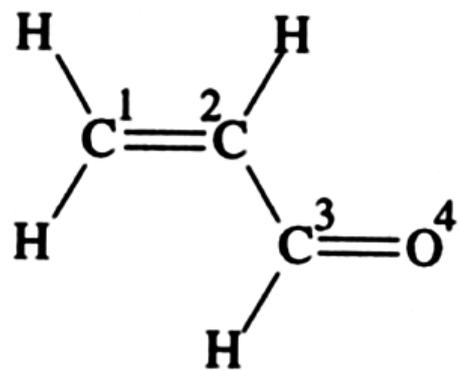


図2. アクリルアルデヒド

(4) C=C 結合と C=O 結合との共役によるアクリルアルデヒドの非局在化エネルギーを計算せよ. 孤立した C=C 結合と C=O 結合の π 電子エネルギーは、それぞれエチレンとホルムアルデヒドの π 電子エネルギーと考えることができる.